

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/036673 A1

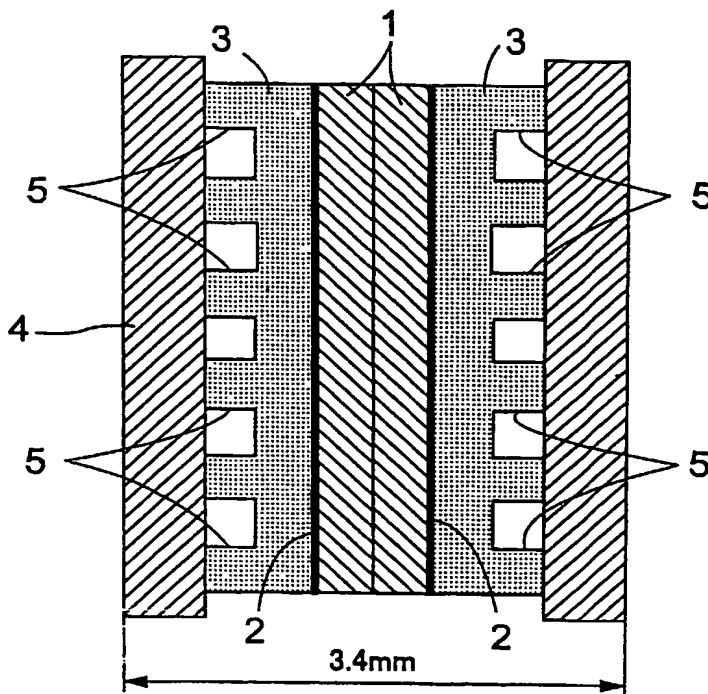
(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/86, 4/88, 8/02, 8/10  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013449  
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-306153  
2002 年 10 月 21 日 (21.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 清川メッキ工業株式会社 (KIYOKAWA PLATING INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒918-8515 福井県 福井市 和田中一丁目 4 1 4 番地 Fukui (JP). 株式会社田中化学研究所 (TANAKA CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒910-3131 福井県 福井市 白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 Fukui (JP). 日華化学株式会社 (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県 福井市 文京四丁目 2 3 番 1 号 Fukui (JP). 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE AND ELECTROLYTE COMPOSITE FOR FUEL CELL, AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極と電解質複合体およびそれらの製造方法



(57) Abstract: An electrode (3) comprising a porous thermoplastic resin and a metal (3b) carried thereon three-dimensionally in the form of a matrix; an electrolyte composite which comprises an electrolyte film (1) and a pair of the electrodes (3), wherein the electrode (3) comprises a porous thermoplastic resin and a metal (3b) carried thereon three-dimensionally in the form of a matrix; a method for manufacturing the electrode (3), which comprises forming a metal coating film on the surface of a number of powdery particles (3a) comprising the thermoplastic resin through metal plating, followed by pressing; and a method for manufacturing the electrolyte composite, which comprises a step of preparing the electrode (3) by forming a metal coating film on the surface of a number of powdery particles (3a) comprising the thermoplastic resin through metal plating, followed by pressing, and then, a step of joining the electrolyte film (1) to one side of the electrode (3) through the mediation of a catalyst (2) and joining two of the resulting electrolyte film (1) to each other or of joining two electrodes (3) to both surfaces of the electrolyte film (1) through the mediation of a catalyst (2).

(57) 要約: 多孔質の熱可塑性樹脂と三次元方向にマトリクス状に担持された金属 (3b) からなる電極 (3)、電解質膜 (1) と一対の電極 (3) からなり、電極 (3) が、多孔質の熱可塑性樹脂と三次元方向にマトリクス状に担持された金属 (3b) からなる電解質複合体、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体 (3a) の表面に金属皮膜を形成して加圧する電極 (3) の製造方法、および、電解質膜 (1) と一対の電極 (3) からなり、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体 (3a) の表面に金属皮膜を形成し加圧して電極 (3) を製造し、電極 (3) の片面に触媒 (2) を介在させて電解質膜 (1) を接合し電解質膜 (1) どうしを接合するか、電極 (3)

[続葉有]



- (71) 出願人 および  
(72) 発明者: 高島 正之 (TAKASHIMA, Masayuki) [JP/JP];  
〒910-0011 福井県 福井市 経田一丁目 1 0 5 番 3 号  
Fukui (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 米沢 晋  
(YONEZAWA, Susumu) [JP/JP]; 〒910-0062 福井県 福  
井市 灯明寺町 5 2 - 2 0 - 3 Fukui (JP). 松村 勇一  
(MATSUMURA, Yuichi) [JP/JP]; 〒918-8236 福井県  
福井市 和田中一丁目 1 5 1 8 Fukui (JP). 清川 肇  
(KIYOKAWA, Hajime) [JP/JP]; 〒918-8236 福井県 福  
井市 和田中一丁目 4 0 4 番地 Fukui (JP). 嶋川 守  
(SHIMAKAWA, Mamoru) [JP/JP]; 〒910-3131 福井県  
福井市 白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化  
学研究所内 Fukui (JP). 塚谷 才英 (TSUKATANI, Toshi-  
hide) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県 福井市 文京四丁目  
2 3 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 藤田 浩  
示 (FUJITA, Koji) [JP/JP]; 〒260-0844 千葉県 千葉市  
中央区千葉寺町 8 8 6 - 1 - 7 1 6 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (74) 代理人: 北村 修一郎 (KITAMURA, Shuichiro); 〒531-  
0072 大阪府 大阪市 北区豊崎五丁目 8 番 1 号 Osaka  
(JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 燃料電池用電極と電解質複合体およびそれらの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、燃料電池用電極とその製造方法、および、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体とその製造方法に関する。

## 10 背景技術

燃料電池の単セルは、例えば、フッ素樹脂系イオン交換膜からなる電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極により構成され、一対の電極の外側には、酸素と水素ガスを供給するためのガス流路が設けられている。

15 通常、電解質膜はきわめて薄くて自立性がなく、かつ、その両面に接合される電極もカーボン紙などで形成されているので、電解質膜と一対の電極により構成される電解質複合体も自立性がない。

そこで、従来では、両電極の外側に自立可能なカーボン製のセパレータを配設するとともに、そのセパレータの内面にガス流路用の溝を形成し、両セパレータ  
20 により電解質複合体を挟んで自立できるように一体化していた（例えば、特開 2001-325970 号公報（図 1 および図 4）参照）。

しかし、上述した従来技術では、電解質複合体に自立性を持たせるためにカーボン製セパレータを組み付けることが不可欠となるばかりか、カーボン製セパレータの全面にガス流路用の溝を切削加工しなければならず、そのセパレータに対する溝の切削加工が、燃料電池のコスト高を招く大きな要因となっていた。  
25

それに加えて、セパレータに溝を切削する必要があることから、セパレータ自体がある程度の厚みを有することが必要で、そのため、燃料電池の単セルの厚みが厚くなり、一般に 5 mm 程度の厚みを有していた。

本発明は、このような従来の問題点に着目したもので、その目的は、燃料電池

のコストダウンと薄型化の可能な燃料電池用電極と電解質複合体を提供し、さらに、その燃料電池用電極と電解質複合体の製造方法をも提供するものである。

#### 発明の開示

- 5      本発明に係る燃料電池用電極の第1特徴構成は、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなる点にある。

つまり、この構成によれば、燃料電池用電極が、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなるので、そのマトリクス状の金属により通電が確保されて、燃料電池用電極に  
10      必要な条件、つまり、通気性や通電性を備えながら、同時に、熱可塑性樹脂による自立性も備えることになる。

したがって、殊更、セパレータなどによって自立性を持たせる必要はなく、例えば、プレス加工により電極そのものにガス流路用の溝を形成することも可能で、  
15      この燃料電池用電極を使用することにより、燃料電池のコストダウンを図ることができ、かつ、後述の実施例で示すように、例えば、従来5mm程度あった単セルの厚みを3.4～3.6mm程度に抑えることができ、燃料電池の薄型化を図ることができる。

本発明に係る燃料電池用電極の第2特徴構成は、上述の第1特徴構成を有する  
20      燃料電池用電極であって、前記熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ABS樹脂、ポリアミド(PA)、ポリスルホン(PSU)、AS樹脂、ポリスチレン(PS)、塩化ビニリデン樹脂(PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル(PFE)、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から  
25      選ばれた少なくともひとつである点である。

つまり、この構成によれば、燃料電池用電極を構成する熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ABS樹脂、ポリアミド(PA)、ポリスルホン(PSU)、AS樹脂、ポリスチレン(PS)、塩化ビニリデン樹脂(PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、

PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル（PFE）、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつであるから、燃料電池用電極に必要な条件を十分に備え、しかも、必要な自立性も備えていて望ましい。

5 本発明に係る燃料電池用電解質複合体の第1特徴構成は、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体であって、前記一対の電極のそれぞれが、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなる点にある。

10 つまり、この構成によれば、固体高分子型の電解質膜の両面に触媒を介在させて接合される一対の電極のそれぞれが、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなるので、そのマトリクス状の金属によって電極における通電が確保されて、燃料電池用電解質複合体に必要な条件を備えながら、電極の熱可塑性樹脂によって電解質複合体そのものが自立性を備えることになる。

15 したがって、殊更、セパレータなどによって自立性を持たせる必要はなく、例えば、プレス加工により電極そのものにガス流路用の溝を形成することも可能で、この燃料電池用電解質複合体を使用することにより、燃料電池のコストダウンと薄型化を図ることができる。

20 本発明に係る燃料電池用電極の製造方法の第1特徴手段は、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して製造する点にある。

25 つまり、この手段によれば、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して燃料電池用電極を製造するので、前述の顕著な効果を有する電極であるにもかかわらず、メッキ処理と圧接接合処理などの比較的簡単な処理で容易に製造することができ、燃料電池の更なるコストダウンが可能となる。

本発明に係る燃料電池用電極の製造方法の第2特徴手段は、上述の第1特徴手段を有する燃料電池用電極の製造方法であって、前記粉粒体の粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ である点である。

つまり、この手段によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可塑性樹脂の粉粒体として、その粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ のものを使用することにより、電極に必要な通気性と通電性を確実に兼ね備えることになる。

本発明に係る燃料電池用電極の製造方法の第3特徴手段は、上述の第1または  
5 2特徴手段を有する燃料電池用電極の製造方法であって、前記金属皮膜が、Ni皮膜、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつである点である。

つまり、この手段によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可塑性樹脂  
10 の粉粒体の表面に形成される金属皮膜が、Ni皮膜、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつであるから、電極に必要な通電性を備えていて望ましい。

本発明に係る燃料電池用電極の製造方法の第4特徴手段は、上述の第1または  
15 2特徴手段を有する燃料電池用電極の製造方法であって、前記金属皮膜が、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜である点である。

つまり、この特徴手段によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に形成される金属皮膜が、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜であるから、この場合にも、電極に必要な通電性を備えていて望ましい。  
20

本発明に係る燃料電池用電極の製造方法の第5特徴手段は、上述の第1または2特徴手段を有する燃料電池用電極の製造方法であって、前記金属皮膜を形成する際に、金属以外の微粒子を前記金属皮膜中に包含させ、その微粒子が、ポリテ  
25 トラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ABS樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルホン (PSU)、AS樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素 (C)、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ば

れた少なくともひとつである点である。

つまり、この手段によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に金属皮膜を形成する際に、金属以外の微粒子を前記金属皮膜中に包含させ、その微粒子が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ABS樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルホン (PSU)、AS樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素 (C)、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつであるから、電極に必要な通電性を備え、かつ、その金属皮膜が PTFE を含む場合には、PTFE の介在によって電極と電解質膜との接合性が良好となり、また、触媒担持微粒子を含む場合には、電極に対する触媒の担持が確実となる。

本発明に係る燃料電池用電解質複合体の製造方法の第 1 特徴手段は、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して前記一対の電極を製造し、その一対の電極のそれぞれにおける片面に前記触媒を介在させた状態で前記電解質膜を接合し、両電極の前記電解質膜どうしを接合して製造する点である。

つまり、この手段によれば、固体高分子型の電解質膜の両面に触媒を介在させて接合される一対の電極を製造するに際し、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して製造するので、メッキ処理と圧接接合処理などの比較的簡単な処理で容易に電極を製造することができ、さらに、燃料電池用電解質複合体を製造するに際し、その電極のそれぞれにおける片面に触媒を介在させた状態で電解質膜を接合し、両電極の電解質膜どうしを接合して製造するので、電解質複合体を簡単、容易に製造することができる。

本発明に係る燃料電池用電解質複合体の製造方法の第 2 特徴手段は、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電

極からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して前記一対の電極を製造し、その一対の電極を前記電解質膜の両面に対し前記触媒を介在させた状態で接合して製造する点である。

つまり、この手段によれば、固体高分子型の電解質膜の両面に触媒を介在させて接合される一対の電極を製造するに際し、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して製造するので、メッキ処理と圧接接合処理などの比較的簡単な処理で容易に電極を製造することができ、さらに、燃料電池用電解質複合体を製造するに際し、その電極のそれぞれを電解質膜の両面に対し触媒を介在させた状態で接合して製造するので、電解質複合体を簡単、容易に製造することができる。

#### 15 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1による燃料電池用電極と電解質複合体の製造工程を示す説明図であり、

第2図は、第1図および第4図におけるA部分を顕微鏡的に拡大した模式図であり、

20 第3図は、実施例1による燃料電池の単セルを示す説明図であり、

第4図は、実施例2による燃料電池用電極と電解質複合体の製造工程を示す説明図であり、

第5図は、実施例2による燃料電池の単セルを示す説明図であり、

25 第6図は、別実施例形態による燃料電池用電極と電解質複合体の製造工程を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明による燃料電池用電極、燃料電池用電解質複合体、および、それらの製造方法につき、実施の形態を図面に基づいて説明する。



固体高分子型燃料電池では、燃料電池を構成するひとつのセルが、第3図に示すように、固体高分子型の電解質膜1を中心として、その電解質膜1の両面に触媒2を介在させた状態で一对の電極3が接合され、さらに、各電極3の外側に一对のセパレータ4が接合されている。

- 5      そして、一方の電極3とセパレータ4との間に形成される溝5に酸素を供給し、他方の電極3とセパレータ4との間に形成される溝5に水素を供給することによって、酸素側の電極3がカソード電極となり、水素側の電極3がアノード電極となる。

- 10      このような固体高分子型燃料電池において、本発明による電解質複合体は、固体高分子型の電解質膜1と、その電解質膜1の両面に触媒2を介在させて接合された一对の電極3により構成され、さらに、その通気性を有する多孔質の電極3は、顕微鏡的に拡大して示すと、第2図に示すように、熱可塑性樹脂からなる粉粒体3aと、その粉粒体3aにより三次元方向にマトリクス状に担持された導電用の金属3bにより構成されている。

- 15      より詳しくは、各電極3は、粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂の粉粒体3aの表面にメッキにより金属3bの皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体3aを加圧して板状に圧接接合して製造され、各粉粒体3aの金属皮膜によりマトリクス状の導電用の金属3bが形成されている。

- 20      各電極3を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ABS樹脂、ポリアミド(PA)、ポリスルホン(PSU)、AS樹脂、ポリスチレン(PS)、塩化ビニリデン樹脂(PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル(PFE)、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中の少なくともひとつを使用することができ、導電用の金属3bとしては、後述する  
25      ように、Ni、Ni系合金、Cu、Cu系合金、Au、Pt、Pt系合金、Pd、Rh、および、Ruの群の中のひとつを使用することができる。

つぎに、本発明による燃料電池用電極と電解質複合体の製造方法につき、実際に製造した実施例に基づいて説明する。

(実施例1)

熱可塑性樹脂としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を選択し、平均粒径が $20\mu\text{m}$ のPTFE粉粒体に対して、表面処理剤としてフッ素系カチオン界面活性剤を使用して表面調整処理を行った。具体的には、PTFE粉粒体を $70^{\circ}\text{C}$ の $0.75\text{g/L}$   $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{N}^+]\text{I}^-$ 水溶液中で  
5 10分間攪拌したのち十分に水洗した。なお、表面処理剤としては、フッ素系カチオン界面活性剤以外にも、フッ素系以外のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などを使用することができる。

その表面処理後のPTFE粉粒体に対して、センシタイザーによる敏感性付与処理、十分な水洗、アクチベーターによる触媒付与処理、十分な水洗の工程を2  
10 回繰り返して、表面を触媒活性化した。なお、表面の触媒活性化は、上述した方法以外にも、例えば、キャタリスト付与工程と薄い酸による活性化処理工程を繰り返すことによっても行うことができる。

つぎに、無電解Niメッキによって、そのPTFE粉粒体の表面に金属皮膜を形成した。そのNiメッキ液の浴組成および条件を下記の表1に示す。

15

表 1

20

硫酸ニッケル	$15\text{g/L}$
次亜リン酸ナトリウム	$14\text{g/L}$
水酸化ナトリウム	$8\text{g/L}$
グリシン	$20\text{g/L}$
pH	9.5
浴温	$60^{\circ}\text{C}$
攪拌時間	40分

無電解Niメッキ処理を行った後、そのPTFE粉粒体に対して、特開平9-106817に開示されたメッキ装置を使用して電解Niメッキを行った。その  
25 Niメッキ液の浴組成および条件を下記の表2に示す。

表 2

スルファミン酸ニッケル	350 g / L
塩化ニッケル	45 g / L
ホウ酸	40 g / L
p H	4.5
電流密度	10 A / d m <sup>2</sup>
浴温	50 °C
陽極	N i 板
攪拌時間	60 分

10 電解N i メッキ処理を行った後、十分に水洗し真空減圧乾燥を1時間行った。

なお、メッキ量は65.2重量%、平均メッキ膜厚は0.35 μmであった。

このようにして得たN i メッキP T F E粉粒体に対して、片面を凹凸状に加工した金型を用いて平板プレスにて300 °C、100 M P aで5分間、真空脱気しながら加圧成形して、片面が凹凸状、他の片面が平面状の長さ40 mm、幅40 mm、厚さ1 mmの成形体を得た。この成形体は燃料電池用電極の母体となるもので、その断面を観察したところ、通気性を有する多孔質であることが確認された。

さらに、その成形体の平面側の約100 μm部分を薄い硝酸で処理してN i メッキ膜を溶解させて、その部分に白金 (P t) 触媒を電解メッキ法で担持させた後、固体高分子型の電解質膜となるナフィオン (スルホン基を付与したフッ素系固体電解質樹脂：デュポン社製) のアルコール分散液を塗布して含浸させた。なお、白金触媒は8 mg 担持された。

このようにして作製した複合体が第1図および第2図に示すもので、図中1は固体高分子型電解質膜としてのフッ素系固体電解質樹脂、2は白金触媒、3 a は電極3を構成する熱可塑性樹脂としてのP T F E粉粒体、3 b は電極3を構成する金属としてのN i であり、全体の厚みが1.2 mmで、自立可能なものであった。

この複合体を一対作製し、一方をカソードとし他方をアノードとして電解質樹脂1側の面を互いに貼り合わせて接合し、かつ、その外側に厚さ0.5 mmのカ

ーボン製のセパレータ 4 を圧着して製作したのが、第 3 図に示す固体高分子型燃料電池の単セルである。

この単セルの厚みは 3.4 mm であり、従来の単セルの厚み 5 mm に比べてかなりの薄型化が可能となる。例えば、電気自動車用として 400 セルのスタックを想定すると、従来の 200 cm あったスタックが、約 136 cm で済む計算となる。

さらに、この単セルのカソード側に大気中の酸素を供給し、アノード側に市販の水素ガスボンベから水素ガスを供給して、50℃～90℃の恒温槽中で起電力を測定し、比較例として市販の固体高分子型燃料電池の単セルを使用してその起電力も測定した。起電力はガス供給開始から 2 分後の値であり、その結果を下記の表 3 に示す。

表 3

	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃
実施例	0.589V	0.588V	0.580V	0.578V	0.575V
比較例	0.579V	0.571V	0.000V	0.000V	0.000V

この表 3 から明らかなように、本発明の燃料電池用電極および電解質複合体によれば、50℃の雰囲気下において 0.589 V の電圧を取り出すことができ、90℃の雰囲気下においても 0.6 V に近い電圧を取り出すことができる。

起電力はアノード表面の保湿性に大きく影響され、電荷担体である水素イオンがアノードからカソードに移動する際、水和水も一緒に移動するが、アノード側の水分が枯渇してしまうと、それ以上電圧を取り出すことは不可能となる。

したがって、水分の蒸発しやすい高温下では作動しなくなる可能性が高いが、本発明の電極および電解質複合体によれば、電極の片側表面が酸の処理によりエッチングされているため、電解質膜との界面が入り組んだ構造となり、水分の保湿効果が向上したので 90℃での作動も可能となった。

この実施例 1 では、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に金属皮膜として Ni 皮膜を形成した例を示したが、Ni 皮膜以外にも、Ni 系合金皮膜、Ni 系複合皮膜、Cu 皮膜、Cu 系合金皮膜、Cu 系複合皮膜、Au 皮膜、Pt 皮膜、Pt 系合金皮膜、Pd 皮膜、Rh 皮膜、および、Ru 皮膜の群の中から選ばれたひとつの皮

膜を形成して実施することができ、また、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜を形成して実施することもできる。

(実施例2)

- 5 熱可塑性樹脂としてメタクリル酸樹脂の一例であるポリメチルメタアクリレート (PMMA) を選択し、平均粒径が  $10\mu\text{m}$  のPMMA粉粒体に対して、実施例1と同様の表面調整処理を行い、かつ、無電解Ni-PTFEメッキを行って、PMMA粉粒体の表面に金属皮膜を形成した。そのNi-PTFEメッキ液の浴組成および条件を下記の表4に示す。

10

表 4

15

硫酸ニッケル	15 g/L
次亜リン酸ナトリウム	14 g/L
水酸化ナトリウム	8 g/L
グリシン	20 g/L
PTFE (粒径 $0.3\mu\text{m}$ )	15 g/L
界面活性剤	0.5 g/L
pH	9.5
浴温	$90^{\circ}\text{C}$
攪拌時間	40分

- 20 無電解Ni-PTFEメッキ処理を行った後、十分に水洗し真空減圧乾燥を5時間行った。なお、メッキ量は59.1重量%、平均メッキ膜厚は $0.32\mu\text{m}$ であった。

- 25 このようにして得たNi-PTFEメッキPMMA粉粒体に対して、平均粒径が $5\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子を5重量部となるように均一に混合し、凹凸状に加工した金型を用いて平板プレスにて $400^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{MPa}$ で5分間、真空脱気しながら加圧成形して、両面が凹凸状の長さ40mm、幅40mm、厚さ1mmの成形体を得た。この燃料電池用電極の母体となる成形体の断面を観察したところ、緻密な平面であったが、成形体を希薄な酸を含む水で処理して炭化カルシウムを溶解させたところ、通気性を有する多孔質になることが確認された。

さらに、その成形体の片面に白金触媒を電解メッキ法で担持させた後、固体高分子型の電解質膜となるナフィオン（スルホン基を付与したフッ素系固体電解質樹脂：デュポン社製）のアルコール分散液を塗布して含浸させた。なお、白金触媒は 8 m g 担持された。

- 5      このようにして作製した複合体が第 4 図に示すもので、図中 1 は固体高分子型電解質膜としてのフッ素系固体電解質樹脂、2 は白金触媒、3 は電極であり、全体の厚みが 1. 3 m m で、自立可能なものであった。この電極 3 も、顕微鏡的に拡大すると、やはり第 2 図に示すような形態であり、熱可塑性樹脂としての P M M A 粉粒体 3 a の表面が、金属 3 b としての N i により被覆されていた。
- 10      この複合体を一对作製し、一方をカソードとし他方をアノードとして電解質樹脂 1 側の面を互いに貼り合わせて接合し、かつ、その外側に厚さ 0. 5 m m のカーボン製のセパレータ 4 を圧着して製作したのが、第 5 図に示す固体高分子型燃料電池の単セルである。

- 15      この単セルの厚みは 3. 6 m m であり、この単セルを使用して、実施例 1 と同様に 5 0 ℃～9 0 ℃の恒温槽中で起電力を測定したところ、やはり、9 0 ℃の雰囲気下においても 0. 6 V に近い電圧を取り出すことができた。

- 20      この実施例 2 では、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に金属皮膜として N i - P T F E 皮膜を形成した例、換言すると、金属皮膜を形成する際に、その金属皮膜中に金属以外の P T F E 微粒子を包含させた例を示したが、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）以外にも、ポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）、A B S 樹脂、ポリアミド（P A）、ポリスルフォン（P S U）、A S 樹脂、ポリスチレン（P S）、塩化ビニリデン樹脂（P V D C）、フッ化ビニリデン樹脂、P F A 樹脂、ポリフェニレンエーテル（P F E）、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素（C）、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた
- 25      少なくともひとつの微粒子を包含させて実施することができる。

#### 〔別実施形態〕

上述の実施例 1 と実施例 2 では、燃料電池用電解質複合体を製造するに際し、一对の電極 3 のそれぞれにおける片面に触媒 2 を介在させた状態で電解質膜 1 を接合し、両電極 3 の電解質膜 1 どうしを接合して製造する例を示したが、第 6 図

に示すように、一対の電極 3 を電解質膜 1 の両面に対し触媒 2 を介在させた状態で接合して製造することもできる。

なお、各電極 3 に対するセパレータ 4 の接合は、電解質膜 1 に対する電極 3 の接合の前後いずれにおいても可能である。

5

産業上の利用可能性

燃料電池のコストダウンと薄型化の可能な燃料電池用電極と電解質複合体、およびその燃料電池用電極と電解質複合体の製造方法を提供することができる。

10

15

20

25

## 請 求 の 範 囲

1. 通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属（3 b）からなる燃料電池用電極。
- 5 2. 前記熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ABS樹脂、ポリアミド（PA）、ポリスルフォン（PSU）、AS樹脂、ポリスチレン（PS）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル（PFE）、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくとも
- 10 もひとつである請求項1に記載の燃料電池用電極。
3. 固体高分子型の電解質膜（1）と、その電解質膜（1）の両面に触媒（2）を介在させて接合された一对の電極（3）からなる燃料電池用電解質複合体であって、  
前記一对の電極（3）のそれぞれが、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、
- 15 その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属（3 b）からなる燃料電池用電解質複合体。
4. メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体（3 a）の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体（3 a）を加圧して板状に圧接接合して製造する燃料電池用電極の製造方法。
- 20 5. 前記粉粒体（3 a）の粒径が、 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ である請求項4に記載の燃料電池用電極の製造方法。
6. 前記金属皮膜が、Ni皮膜、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつである請求項4
- 25 または5に記載の燃料電池用電極の製造方法。
7. 前記金属皮膜が、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜である請求項4または5に記載の燃料電池用電極の製造方法。
8. 前記金属皮膜を形成する際に、金属以外の微粒子を前記金属皮膜中に包含



させ、その微粒子が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ABS樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルフォン (PSU)、AS樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素 (C)、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである請求項4または5に記載の燃料電池用電極の製造方法。

9. 固体高分子型の電解質膜 (1) と、その電解質膜 (1) の両面に触媒 (2) を介在させて接合された一対の電極 (3) からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、

メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体 (3a) の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体 (3a) を加圧して板状に圧接接合して前記一対の電極 (3) を製造し、

その一対の電極 (3) のそれぞれにおける片面に前記触媒を介在させた状態で前記電解質膜を接合し、両電極 (3) の前記電解質膜 (1) どうしを接合して製造する燃料電池用電解質複合体の製造方法。

10. 固体高分子型の電解質膜 (1) と、その電解質膜 (1) の両面に触媒 (2) を介在させて接合された一対の電極 (3) からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、

メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体 (3a) の表面に金属皮膜 (3b) を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体 (3a) を加圧して板状に圧接接合して前記一対の電極 (3) を製造し、

その一対の電極 (3) を前記電解質膜 (1) の両面に対し前記触媒 (2) を介在させた状態で接合して製造する燃料電池用電解質複合体の製造方法。

1/3

FIG.1

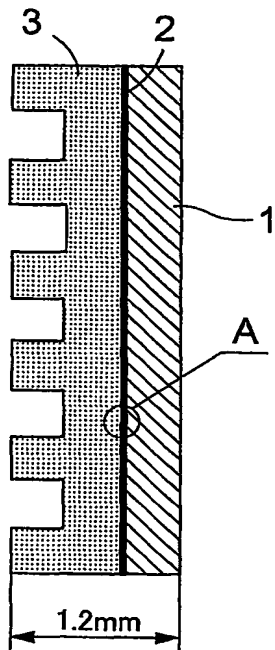
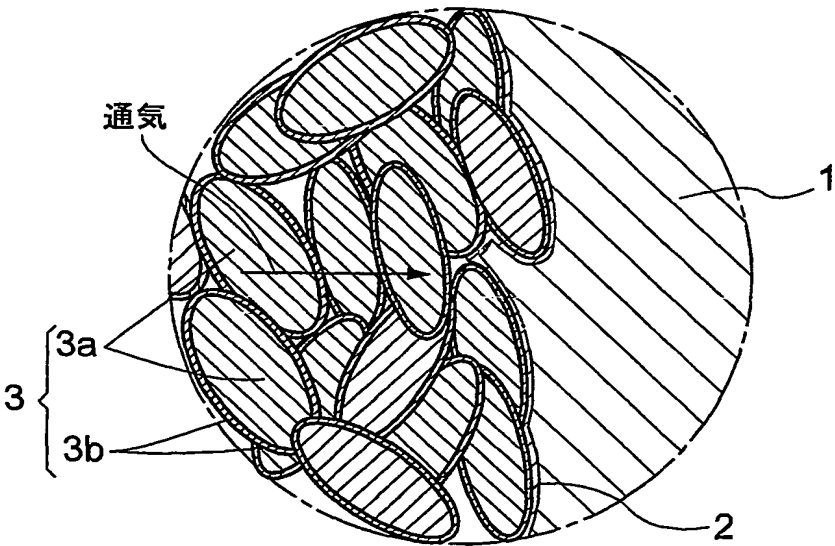


FIG.2



2/3

FIG.3

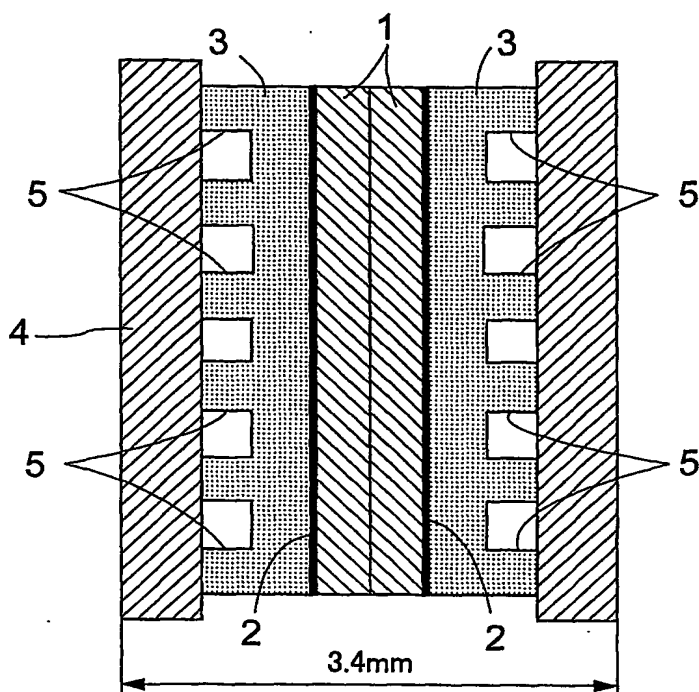
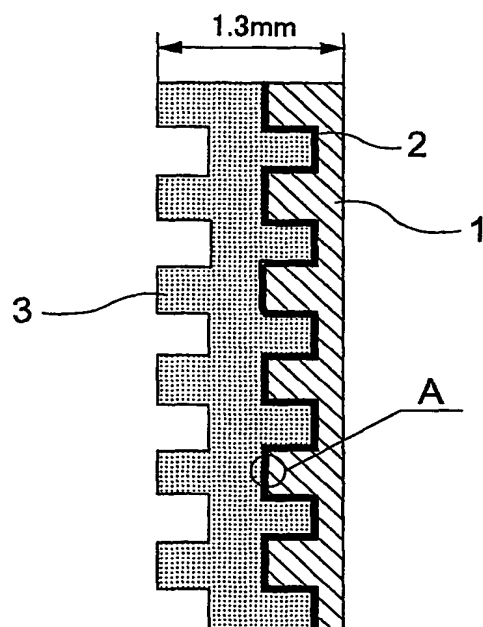


FIG.4



3/3

FIG.5

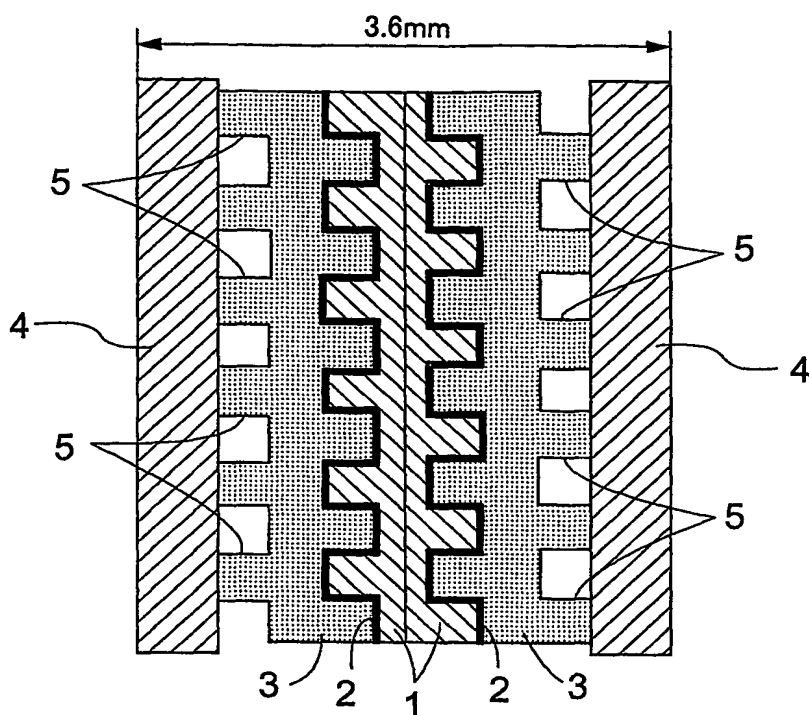
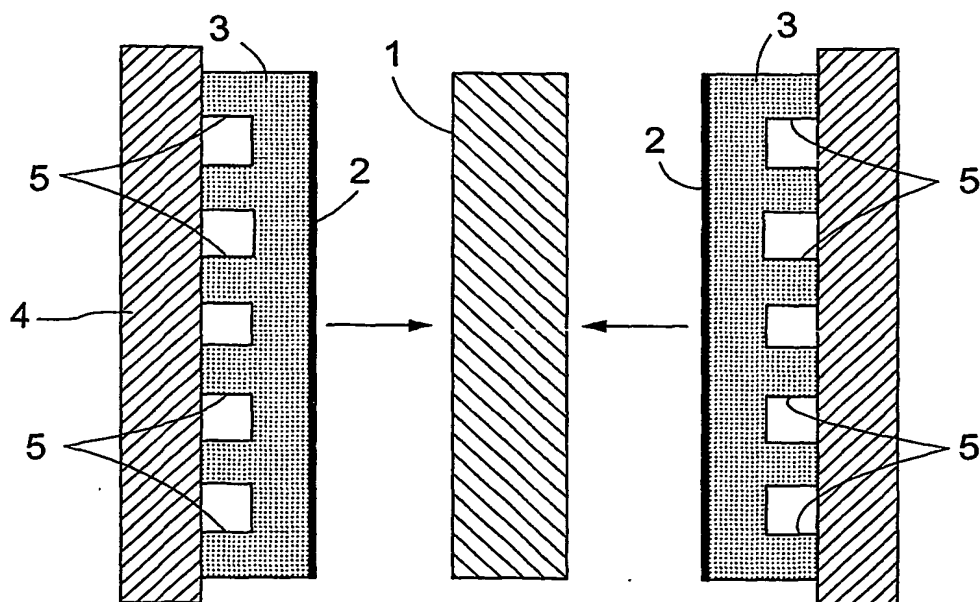


FIG.6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13449

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 97/20358 A1 (HOECHST AG.), 05 June, 1997 (05.06.97), Full text & US 5998057 A1 & JP 12-513480 A Full text	1-3 4-6, 9-10 7-8
X	EP 558142 A1 (STORK SCREENS B.V.), Full text & JP 10-251886 A Claims; Par. Nos. [0005], [0017]; Fig. 1 & JP 6-81187 A Claims; Par. Nos. [0005], [0017]; Fig. 1 & US 5584983 A	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"J" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 December, 2003 (01.12.03)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2003 (16.12.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13449

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 62-29069 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 February, 1987 (07.02.87), Claims (Family: none)	4-6, 9-10 7-8
Y A	JP 7-326361 A (Shinshu Seiki Kabushiki Kaisha), 12 December, 1995 (12.12.95), Claim 5 (Family: none)	4-6, 9-10 7-8
Y	JP 10-40932 A (Honda Motor Co., Ltd.), 13 February, 1998 (13.02.98), Claims (Family: none)	9
Y	WO 02/58178 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 25 July, 2002 (25.07.02), Claims & EP 1278260 A1 & JP 2002-216789 A Claims	10
Y	JP 2002-280003 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 27 September, 2002 (27.09.02), Par. Nos. [0030] to [0033] (Family: none)	10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 97/20358 A1 (HOECHST AKTIENGESellschaft) 1997.	1-3
Y	06.05 全文	4-6, 9-10
A	& US 5998057 A1	7-8
	& JP 12-513480 A 全文	
X	EP 558142 A1 (STORK SCREENS B.V.) 全文	1-2
	& JP 10-251886 A 【特許請求の範囲】、【0005】、 【0017】、【図1】	
	& JP 6-81187 A 【特許請求の範囲】、【0005】、【0017】、【図1】	
	& US 5584983 A	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 図面による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之



4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 62-29069 A (田中貴金属工業株式会社) 1987. 02. 07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-6, 9-10 7-8
Y A	JP 7-326361 A (トヨタ自動車株式会社) 1995. 12. 1 2 【請求項5】 (ファミリーなし)	4-6, 9-10 7-8
Y	JP 10-40932 A (本田技研工業株式会社) 1998. 02. 1 3 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	9
Y	WO 02/58178 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LT D.) 2002. 07. 25 請求の範囲 & EP 1278260 A1 & JP 2002-216789 A 【特許請求の範囲】	10
Y	JP 2002-280003 A (松下電器産業株式会社) 2002. 0 9. 27 【0030】 - 【0033】 (ファミリーなし)	10